

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-058138

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/24

(21)Application number : 04-208090

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing :

04.08.1992

(72)Inventor : GOTO MASAHIRO

IGUCHI SATORU

KATO KENJI

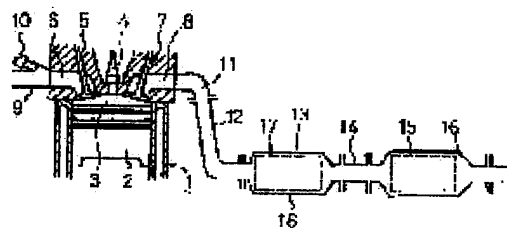
KIHARA TETSUO

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent lowering of absorption capacity of an NO<sub>x</sub> absorbent.

CONSTITUTION: In an internal combustion engine wherein lean air-fuel mixture is burnt an NO absorbent to absorb NO when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean and discharge absorbed NO<sub>x</sub> when oxygen concentration in inflow exhaust gas is lowered is arranged in an engine exhaust gas passage. A sulfur capturing device 13 is arranged in the exhaust gas passage situated upper stream from the NO<sub>x</sub> absorbent 15 and sulfur discharged from the engine is captured by the sulfur capturing device 13.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-58138

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| F 0 1 N                  | 3/08 | A      |     |        |
|                          | 3/10 | A      |     |        |
|                          | 3/24 | E      |     |        |
|                          |      | R      |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

|          |                |         |  |
|----------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-208090    | (71)出願人 | 000003207<br>トヨタ自動車株式会社<br>愛知県豊田市トヨタ町1番地 |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)8月4日 | (72)発明者 | 後藤 雅人<br>愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内       |
|          |                | (72)発明者 | 井口 哲<br>愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内        |
|          |                | (72)発明者 | 加藤 健治<br>愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内       |
|          |                | (74)代理人 | 弁理士 青木 朗 (外4名)                           |

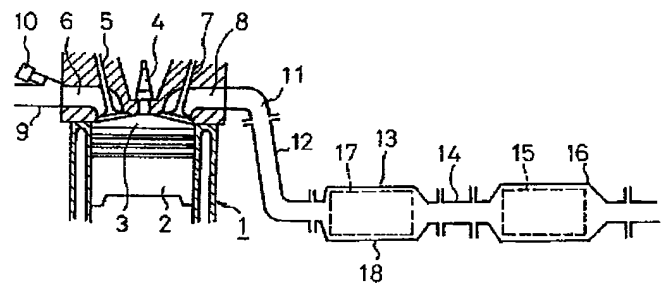
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【目的】 NO<sub>x</sub>吸収剤の吸収能力が低下するのを阻止する。

【構成】 リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーン有的时候には、NO<sub>x</sub>を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収剤15を機関排気通路内に配置する。NO<sub>x</sub>吸収剤15上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置13を設けてこのイオウ捕獲装置13により機関から排出されるイオウを捕獲する。



11…排気マニホールド  
13…イオウ捕獲装置  
15…NO<sub>x</sub>吸収剤  
17…イオウ吸収剤

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのとときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置し、該 $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設けた内燃機関の排気ガス浄化装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのとときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置し、リーン混合気を燃焼せしめた際に発生する $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_x$ 吸収剤により吸収し、 $\text{NO}_x$ 吸収剤の $\text{NO}_x$ 吸収能力が飽和する前に $\text{NO}_x$ 吸収剤への流入排気ガスの空燃比を一時的にリッチにして $\text{NO}_x$ 吸収剤から $\text{NO}_x$ を放出させると共に放出された $\text{NO}_x$ を還元するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている（特願平3-284095号参照）。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】** ところが燃料および機関の潤滑油内にはイオウが含まれているので排気ガス中にはイオウが含まれており、このイオウも $\text{NO}_x$ と共に $\text{NO}_x$ 吸収剤に吸収される。しかしながらこのイオウは $\text{NO}_x$ 吸収剤への流入排気ガスの空燃比をリッチにしても $\text{NO}_x$ 吸収剤から放出されず、従って $\text{NO}_x$ 吸収剤内のイオウの量は次第に増大することになる。ところが $\text{NO}_x$ 吸収剤内のイオウの量が増大すると $\text{NO}_x$ 吸収剤が吸収しうる $\text{NO}_x$ の量が次第に低下し、ついには $\text{NO}_x$ 吸収剤が $\text{NO}_x$ をほとんど吸収できなくなるという問題を生ずる。

**【0004】**

**【課題を解決するための手段】** 上記問題点を解決するために本発明によれば、リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのとときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収剤を機関排気通路内に配置し、この $\text{NO}_x$ 吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設けている。

**【0005】**

**【作用】** 機関から排出されたイオウはイオウ捕獲装置により捕獲され、従って $\text{NO}_x$ 吸収剤には $\text{NO}_x$ のみが吸収される。

**【0006】**

**【実施例】** 図1を参照すると、1は機関本体、2はピス

トン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク（図示せず）に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁10が取付けられる。一方、排気ポート8は排気マニホールド11および排気管12を介してイオウ捕獲装置13に連結され、このイオウ捕獲装置13は排気管14を介して $\text{NO}_x$ 吸収剤15を内蔵したケーシング16に連結される。図1に示す内燃機関では燃焼室3内に供給される混合気の空燃比はリーンとされ、従って燃焼室3内ではリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

**【0007】** 図2は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。図2からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃HC、COの量は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素 $\text{O}_2$ の量は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

**【0008】** ケーシング16内に收容されている $\text{NO}_x$ 吸収剤15は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。機関吸気通路および $\text{NO}_x$ 吸収剤15上流の排気通路内に供給された空気および燃料の比を $\text{NO}_x$ 吸収剤15への流入排気ガスの空燃比と称するとこの $\text{NO}_x$ 吸収剤15は流入排気ガスの空燃比がリーンのとときには $\text{NO}_x$ を吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ の吸放出作用を行う。なお、 $\text{NO}_x$ 吸収剤15上流の排気通路内に燃料或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合には $\text{NO}_x$ 吸収剤15は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのとときには $\text{NO}_x$ を吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$ を放出することになる。

**【0009】** 上述の $\text{NO}_x$ 吸収剤15を機関排気通路内に配置すればこの $\text{NO}_x$ 吸収剤15は実際に $\text{NO}_x$ の吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は図3に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

**【0010】** 即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大幅に増大し、図3

(A) に示されるようにこれら酸素 $O_2$ が $O_2^-$ の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金Ptの表面上で $O_2^-$ と反応し、 $NO_2$ となる( $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ )。次いで生成された $NO_2$ の一部は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、図3(A)に示されるように硝酸イオン $NO_3^-$ の形で吸収剤内に拡散する。このようにして $NO_x$ が $NO_x$ 吸収剤15内に吸収される。

【0011】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面で $NO_2$ が生成され、吸収剤の $NO_x$ 吸収能力が飽和しない限り $NO_2$ が吸収剤内に吸収されて硝酸イオン $NO_3^-$ が生成される。これに対して流入排気ガス中の酸素濃度が低下して $NO_2$ の生成量が低下すると反応が逆方向( $NO_3^- \rightarrow NO_2$ )に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン $NO_3^-$ が $NO_2$ の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると $NO_x$ 吸収剤15から $NO_x$ が放出されることになる。図2に示されるように流入排気ガスのリーンの度合が低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合を低くすれば $NO_x$ 吸収剤15から $NO_x$ が放出されることになる。

【0012】一方、このとき流入排気ガス中の空燃比をリッチにすると図2に示されるように機関からは多量の未燃HC、COが排出され、これら未燃HC、COは白金Pt上の酸素 $O_2^-$ と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比をリッチにすると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤から $NO_2$ が放出され、この $NO_2$ は図3(B)に示されるように未燃HC、COと反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上に $NO_2$ が存在しなくなると吸収剤から次から次へと $NO_2$ が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちに $NO_x$ 吸収剤15から $NO_x$ が放出されることになる。

【0013】このように流入排気ガスの空燃比がリーンになると $NO_x$ が $NO_x$ 吸収剤15に吸収され、流入排気ガスの空燃比をリッチにすると $NO_x$ が $NO_x$ 吸収剤15から短時間のうちに放出される。従って図1に示す内燃機関ではリーン混合気の燃焼期間が一定期間経過したときに機関シリンダ内に供給される混合気空燃比を一時的にリッチにして $NO_x$ 吸収剤15から $NO_x$ を放出させるようにしている。

【0014】ところが排気ガス中にはイオウが含まれており、 $NO_x$ 吸収剤15には $NO_x$ ばかりでなくイオウも吸収される。この $NO_x$ 吸収剤15へのイオウの吸収メカニズムは $NO_x$ の吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、 $NO_x$ の吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように流入排気ガスの空燃比がリーンのときには酸素 $O_2$ が $O_2^-$

の形で白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中の $SO_2$ は白金Ptの表面で $O_2^-$ と反応して $SO_3$ となる。次いで生成された $SO_3$ の一部は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン $SO_4^{2-}$ の形で吸収剤内に拡散し、硫酸塩 $BaSO_4$ を生成する。

【0015】しかしながらこの硫酸塩 $BaSO_4$ は分解しずらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても硫酸塩 $BaSO_4$ は分解されずにそのまま残る。従って $NO_x$ 吸収剤15内には時間が経過するにつれて硫酸塩 $BaSO_4$ が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて $NO_x$ 吸収剤15が吸収しうる $NO_x$ 量が低下することになる。

【0016】そこで本発明では $NO_x$ 吸収剤15にイオンが流入しないように図1に示す如く $NO_x$ 吸収剤15上流の排気通路内にイオウ捕獲装置13を配置するようにしている。この場合、上述したように $NO_x$ 吸収剤15はイオウを吸収しかつ放出しないのでイオウ捕獲装置13としては $NO_x$ 吸収剤15と同様な吸収剤を用いることができる。図1に示す実施例ではイオウ捕獲装置13がイオウ吸収剤17と、イオウ吸収剤17を包囲するケーシング18とにより構成されており、このイオウ吸収剤17は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。

【0017】なお、このイオウ吸収剤17は良好な $NO_x$ の吸放出作用について考慮する必要がなく、良好なイオウの捕獲だけについて考慮すればよいのでイオウ吸収剤17に含まれる上述のアルカリ金属、アルカリ土類、希土類の量は $NO_x$ の吸収剤15よりも多くすることが好ましく、またイオウ吸着剤17にはセリウムCeを追加することもできる。

【0018】図1に示すように $NO_x$ 吸収剤15上流の排気通路内にイオウ吸収剤17を配置すると機関から排出される全てのイオウはイオウ吸収剤17内に吸収され、このイオウは燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされてもイオウ吸収剤17から放出されることはない。従って $NO_x$ 吸収剤15には $NO_x$ のみが吸収されることになり、斯くして $NO_x$ 吸収剤15の $NO_x$ 吸収能力が低下するのを阻止することができることになる。

【0019】

【発明の効果】 $NO_x$ 吸収剤を長時間使用しても $NO_x$ 吸収剤の高い $NO_x$ 吸収能力を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図3】 $\text{NO}_x$ の吸放出作用を説明するための図である。

【符号の説明】

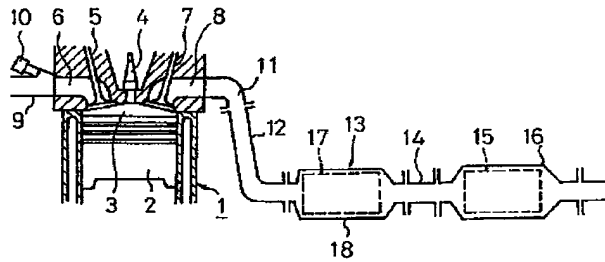
11…排気マニホルド

13…イオウ捕獲装置

15… $\text{NO}_x$ 吸収剤

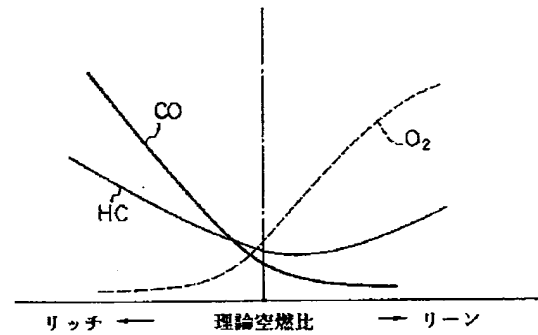
17…イオウ吸収剤

【図1】

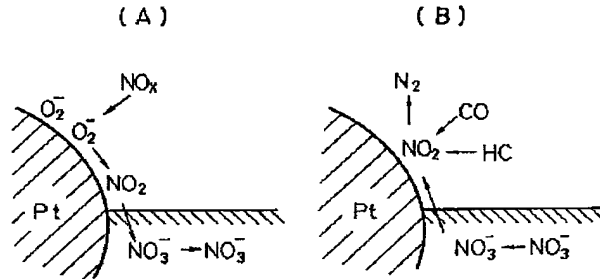


11…排気マニホルド  
13…イオウ捕獲装置  
15… $\text{NO}_x$ 吸収剤  
17…イオウ吸収剤

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 木原 哲郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内